

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

10/049615

PCT/JP00/04433 2
03.07.00
REC'D 18 AUG 2000
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 9月 1日

JP00(04433

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第247959号

EKU

出願人
Applicant(s):

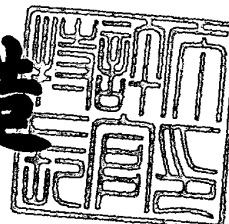
科学技術振興事業団

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(A) OR (B)

2000年 8月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3060467

【書類名】 特許願

【整理番号】 JST11-131

【提出日】 平成11年 9月 1日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C30B 29/16
H01F 1/10

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県川西市大和東 2 - 8 2 - 4

 【氏名】 吉田 博

【特許出願人】

 【識別番号】 396020800

 【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代理人】

 【識別番号】 100108671

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 048541

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 強磁性 p 型単結晶酸化亜鉛およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 遷移金属元素 Mn と p 型ドーパントを含有している強磁性 p 型単結晶酸化亜鉛。

【請求項 2】 遷移金属元素 Mn と n 型ドーパントと p 型ドーパントを含有している強磁性 p 型単結晶酸化亜鉛。

【請求項 3】 Zn 固体ソースまたは Zn 酸化物固体ソースからの原子状ガス、活性化した酸素を半導体基板上に供給して、単結晶酸化亜鉛薄膜を基板上に成長させる際に、原子状 p 型ドーパントと原子状 Mn を同時に基板上に供給することを特徴とする請求項 1 記載の強磁性 p 型単結晶酸化亜鉛を製造する方法。

【請求項 4】 請求項 3 記載の方法において、p 型ドーパントの濃度が n 型ドーパントの濃度よりも大きくなるように n 型ドーパントをドーピングすることを特徴とする請求項 2 記載の強磁性 p 型単結晶酸化亜鉛を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、Mn をドーブした強磁性 p 型単結晶酸化亜鉛 (ZnO) およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

酸化亜鉛は、半導性、光導電性、圧電性等を有し、圧電体材料やオプトエレクトロニクス材料への適用のための透明性と結晶軸配向性を有する酸化亜鉛をスパッタリング法や CVD 法で製造する方法が知られている (特開平 5-25499 1 号公報)。また、原料酸化亜鉛にドーピング物質をドーピングして導電性または絶縁性透明酸化亜鉛を製造する方法も公知である (特開平 5-70286 号公報)。さらに、酸化亜鉛を主成分とする単結晶からなる圧電性半導体を製造する方法として水熱法が知られている (特開平 6-279192 号公報、特開平 6-279193 号公報等)。しかし、酸化亜鉛について、強磁性状態の実現の報告

はこれまでにみられない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

強磁性転移温度の高いMnをドーブした単結晶ZnO薄膜が合成できれば、大量情報の伝達に必要な光アイソレータや高密度磁気記録が可能になり、将来の大量情報伝達に必要な電子材料を作成することができる。また、ZnOのバンドギャップは3.3 eVと大きく、光を通す強磁性体の作製が可能になり、コヒーレントなスピン状態を利用した光量子コンピュータなどの光デバイス作製技術の大きな発展が期待される。

【0004】

ZnOにMnをドーブして、高い強磁性転移温度をもつ強磁性状態を実現するためには、ワイドギャップ半導体であるZnOにドーブしたMnのスピンを強磁性的に揃えるための相互作用となるホール（p型キャリアー）を高濃度にドーブする必要がある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記の課題を解決するためにp型ドーパントを単独またはp型ドーパントとn型ドーパントを同時にドーピングすることによる新しい価電子制御法を開発し、ZnOにドーブしたMnのスピンを高濃度にドーブしたホールの遍歴的な運動エネルギーによるエネルギー利得により、強磁性的に揃えることに成功した。

【0006】

すなわち、本発明は、強磁性の担い手である遷移金属元素であるMnとp型ドーパント（ホール）を含有している強磁性p型単結晶酸化亜鉛（ZnO）である

【0007】

MnをドーブしたZnOにp型ドーパントがドーブされていると遍歴的なホールによる運動エネルギーの低下により、反強磁性や常磁性状態よりも強磁性状態を安定化させる原理により、安定で強磁性臨界温度の高いp型単結晶酸化亜鉛が得られる。

【0008】

さらに本発明は、強磁性の担い手である遷移金属元素であるMnとp型ドーパント（ホール）を含有しているp型の強磁性単結晶ZnOにおいて、Mn間の磁氣的相互作用を強磁性体化するため、p型化を実現し大量の遍歴的ホールを増大させるため、n型ドーパントとp型ドーパントを同時に含有して強磁性p型単結晶ZnOである。

【0009】

p型ドーパントは、C、N、またはこれらの酸化物（例えば、CO₂、CO、N₂O、NO、NO₃）の群から選択される1種または2種以上であり、n型ドーパントは、B、Al、In、Ga、Zn、またはH、およびこれらの酸化物（例えば、B₂O₃、Al₂O₃、In₂O₃、Ga₂O₃、ZnO）の群から選択される1種または2種以上とすることができる。

【0010】

MnはZnOに全率固溶するので、本発明の強磁性p型単結晶ZnOに含有されるMn濃度は、1～99モル%とすることができる。

【0011】

本発明の強磁性p型単結晶ZnOは、ホール濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上であり、低抵抗（ $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下）単結晶ZnOである。ホール濃度が高濃度になることにより、ドーピングしたホールがMnイオン間を遍歴し、ホールの運動エネルギーの低下により強磁性状態がより安定化され、Mnイオン間に強磁性的な相互作用を誘起する。

【0012】

本発明の強磁性p型単結晶ZnOは、強磁性転移臨界温度が150K以上である。MnをZnOにドーピングする際、ウルツァイト構造を保ちつつ、Mnはイオン半径の大きさが近いZn位置を置換し、Zn²⁺がMn²⁺に置換され、Mnは電子スピン $S = 5/2$ をもつ高スピン状態となり、Mn濃度を調整することにより強磁性的なスピン間相互作用を制御することができる。

【0013】

強磁性転移温度は、Mn濃度およびホール濃度の増加とともに増大するので、

単結晶 ZnO 中の Mn 濃度およびホール濃度を調整することにより、Mn 濃度とドーピングしたホール濃度により低温から高温まで目的にあわせて自在に強磁性転移温度を変えることが可能である。

【0014】

また、本発明は、MOCVD 法や MBE 法などを用いた薄膜形成法において、Zn 固体ソースまたは Zn 酸化物固体ソースからの原子状ガス、活性化した酸素を半導体基板上に供給して、単結晶酸化亜鉛薄膜を基板上に成長させる際に、原子状 p 型ドーパントと原子状 Mn を同時に基板上に供給して、低温で積もらせることにより上記の強磁性 p 型単結晶酸化亜鉛を製造する方法である。

【0015】

Zn 固体ソースまたは Zn 酸化物固体ソースとしては純亜鉛粉末、ZnO 焼結体などを使用できる。

【0016】

基板温度は、300℃～800℃が好ましい。300℃より低いと薄膜成長速度が極端に遅くなり、実用化に向かない。800℃より高いと酸素抜けが激しくなり、欠陥が多くなるため、結晶性が悪くなるとともにドーピング効果が弱くなる。基板としては、シリコン単結晶基板、SiC を形成したシリコン単結晶基板、サファイア単結晶基板などを使用できる。基板としては ZnO と同じ結晶構造、ZnO の格子定数とほとんど相違がないものが好ましい。これらの基板の間では、優劣の大きな相違はない。また、基板と薄膜との間にそれぞれの格子定数の中間の格子定数を有する酸化クロムや酸化チタンなどの層を介在させて結晶格子の不整合性を緩和してもよい。

【0017】

さらに、本発明は、上記の製造方法において、強磁性を生ぜしめるために p 型ドーパントの濃度が n 型ドーパントの濃度よりも大きくなるように、例えば、仕込み量における調整とその原子ガス圧の調整により n 型ドーパントをドーピングすることを特徴とする強磁性 p 型単結晶酸化亜鉛を製造する方法である。

【0018】

上記の製造方法において、単結晶酸化亜鉛中の Mn 濃度および p 型ドーパント

濃度（ホール濃度）を調整することにより、酸化亜鉛の強磁性転移温度を調整することができる。強磁性臨界温度は、Mn濃度の増大とともに増加し、またドーブしたホール濃度の増大とともに増加する。従って、Mn濃度とホール濃度との二つの調整可能なパラメータにより強磁性転移温度を目的にあわせて調整することができる。

【0019】

p型ドーパント、n型ドーパント、またはこれらの酸化物、MnまたはMn酸化物をドーブする際、電子線によって電子励起して原子状にするために、ラジオ波、レーザー、X線、または電子線を用いることができる。

【0020】

ZnOは、バンドギャップが3.3 eVと大きい透明であり、しかも励起子寿命がGa_{0.5}N_{0.5}などよりも長く、紫外・青色レーザーや紫外・青色発光素子の材料として注目されている。しかしながら、低抵抗のp型ZnOを作成することが低抵抗のn型と比較して単極性のため困難であった。

【0021】

本発明では、例えば、n型のドーパントであるGa, Al, Inとp型のドーパントであるNを1:2の割合で同時ドーピングすることにより、N単独では 10^{18} cm^{-3} 程度しかドーピングできないZnOを $10^{19} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度まで高濃度ドーピングできる。これらの遍歴的なホールの運動エネルギーによりドーブしたMnの強磁性状態を基底状態に変え、強磁性状態をより安定化することができる。

【0022】

【作用】

ZnO中にドーブしたMnの電子スピンは $S = 5/2$ であり、 $\text{Mn}^{2+} (d^5)$ の交換分裂（ $\sim 3 \text{ eV}$ ）は、結晶場分裂（ $\sim 0.8 \text{ eV}$ ）よりも大きく、高スピン状態が実現している。これらの系にホールをドーブすると、強磁性状態ではドーブしたホールがMn間をスピンを反転することなく結晶の中を遍歴し運動エネルギーの低下により強磁性状態が反強磁性状態よりも安定化する。

【0023】

反強磁性状態ではドーピングしたホールが結晶の中を遍歴するためにはスピンを反転しなければならず、スピンの反転に必要なエネルギーが大きく、交換相互作用による大きなエネルギーの増加が生じるため、遍歴的なホールのドーピングによりMnの強磁性状態の方が反強磁性や常磁性状態よりも安定化させるための電子論的機構を提供する。

【0024】

【実施例】

以下、MBE法により基板上に強磁性p型単結晶ZnO薄膜を形成する方法を実施例に基づいてさらに詳しく説明する。

実施例1

図1に示すように、真空度 10^{-8} Torrに維持された真空チャンバ1内にAl₂O₃基板2を設置し、この基板2にZnの原子状ガスとOの原子状ガスを供給し、ZnO薄膜を基板2上に作製した。Zn、Mnとしては、純度99.99999%の固体ソースをヒータ加熱によって原子状にしたものを用いた。また、OとNは、O₂、N₂O（またはN₂）をRFラジカルセルにより活性化した純度99.99999%の原子状ガスを用いた。p型アクセプターとなるNは、RF（13.56MHz）励起型ラジカルビーム源によって発生させた窒素ラジカルであり、Ga、Mnは、分子ガスにマイクロ波領域の電磁波を照射したり、また、単体セルを高温で原子状にしたものを用いた。図1には、そのためのRF（高周波）コイル3、ヒータ4、単体セル（Ga源）5、単体セル（Mn源）7を示している。

成膜中に、この基板2に向けて、n型ドーパントであるGaを分圧 10^{-7} Torrで、さらにp型ドーパントである原子状Nを分圧 5×10^{-7} Torrで、また原子状Mnを 10^{-7} Torrで、同時に基板2上に流しながら、350℃、400℃、450℃、600℃、750℃でMnドーピング強磁性p型単結晶ZnO薄膜6を結晶成長させた。

【0025】

各結晶成長温度で得られた強磁性p型単結晶ZnO薄膜に対して、ホール濃度測定、SIMSによるMn濃度測定、また強磁性転移温度をSQUIDおよび帯

磁率の測定で決定した結果を表1に示す。

【0026】

【表1】

基板温度 (°C)	アクセプター濃度 (cm^{-3}) Ga, Nの同時ドーピング	Mn濃度 (モル%)	強磁性転移温度 (K)
350	4×10^{18}	5.2	150
400	5×10^{18}	8.0	289
450	6×10^{19}	12.4	389
600	8×10^{20}	25.3	520
750	8×10^{21}	34.5	780

【0027】

表1に示される強磁性転移温度のMn濃度、アクセプター濃度、基板温度に対する依存性からわかるように、Mn濃度とp型キャリアー（ホール）濃度の高い方が強磁性転移温度（度K）は高く、Mn間の強磁性的相互作用はホール濃度により増大し、Mnスピン間の強磁性的相互作用もMn濃度の増加に従って増大することがわかる。

【0028】

図2に、Mnを高濃度にドーピングした強磁性p型単結晶ZnOの電子状態密度を示す。多数派スピンと少数派スピンの交換分裂は約3 eVであり、結晶場分裂は約0.8 eVとなり、高スピン状態（ $S = 5/2$ ）が実現し、Mn位置における局在磁気モーメントはMn原子あたり4.8ボーア・マグネトン（ μ_B ）となっている。

【0029】

【発明の効果】

以上、説明したように、本発明のMnとp型ドーパント（ホール）を含有して

いる新規な強磁性 p 型単結晶 ZnO（酸化亜鉛）は、既の実現している n 型および p 型の透明電極 ZnO や光ファイバーと組み合わせることにより量子コンピュータや大容量光磁気記録、また可視光から紫外光領域にわたる光エレクトロニクス材料として高性能な情報通信、量子コンピュータへの応用が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

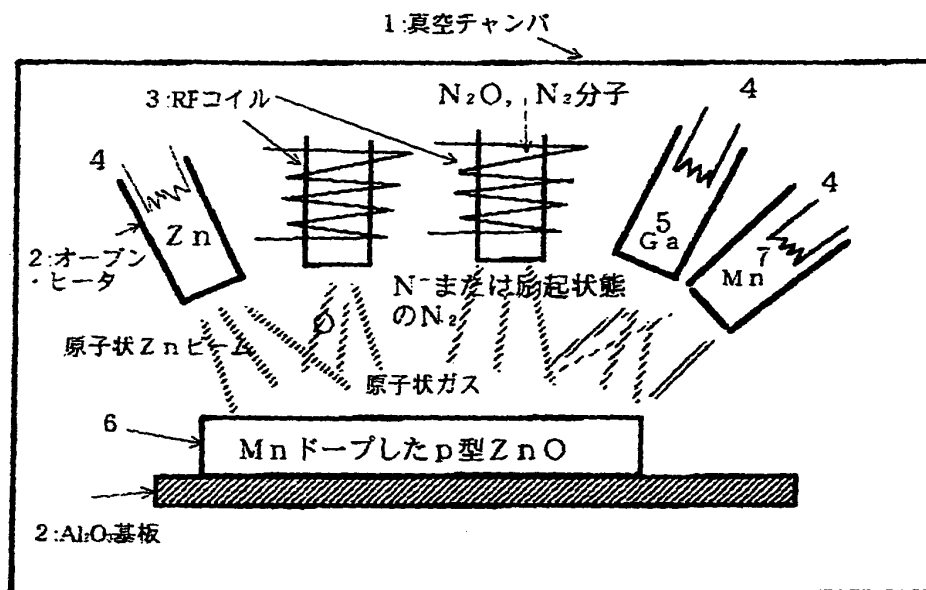
Mn ドープした強磁性 p 型単結晶 ZnO を MBE 法により製造する装置の概略構成を示す側面図である。

【図 2】

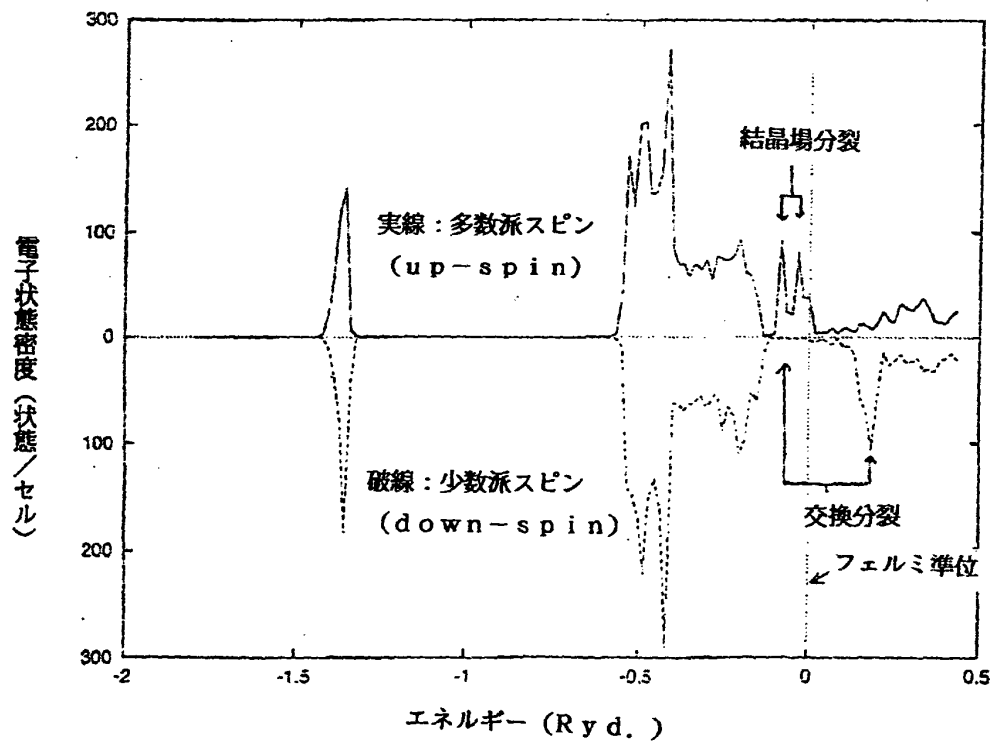
遷移金属元素 Mn、ドナー元素 Ga、アクセプター元素 N を同時ドーピングした強磁性 p 型 ZnO の電子状態密度を示すグラフである。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 強磁性転移温度の高い単結晶 ZnO 薄膜の合成。

【構成】 遷移金属元素 Mn と p 型ドーパントを含有している強磁性 p 型単結晶酸化亜鉛および遷移金属元素 Mn と n 型ドーパントと p 型ドーパントを含有している強磁性 p 型単結晶酸化亜鉛。本発明の単結晶酸化亜鉛を、既に実現している n 型および p 型の透明電極 ZnO や光ファイバーと組み合わせることにより量子コンピュータや大容量光磁気記録、また可視光から紫外光領域にわたる光エレクトロニクス材料として高性能な情報通信、量子コンピュータへの応用が可能となる。

【選択図】 図 1

【書類名】 手続補正書
【整理番号】 JST11-131
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
【出願番号】 平成11年特許願第247959号
【補正をする者】
【識別番号】 396020800
【氏名又は名称】 科学技術振興事業団
【代理人】
【識別番号】 100108671
【弁理士】
【氏名又は名称】 西 義之
【手続補正 1】
【補正対象書類名】 特許願
【補正対象項目名】 発明者
【補正方法】 変更
【補正の内容】
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県川西市大和東2-82-4
【氏名】 吉田 博
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府箕面市牧落5-2-36第一福和荘A-12
【氏名】 佐藤 和則
【その他】 発明者である佐藤 和則の記載を事務手続の誤りにより脱落したため。

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第247959号
受付番号	50005018592
書類名	手続補正書
担当官	小菅 博 2143
作成日	平成12年 4月17日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 3月 3日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [396020800]

1. 変更年月日	1998年 2月24日
[変更理由]	名称変更
住 所	埼玉県川口市本町4丁目1番8号
氏 名	科学技術振興事業団

